

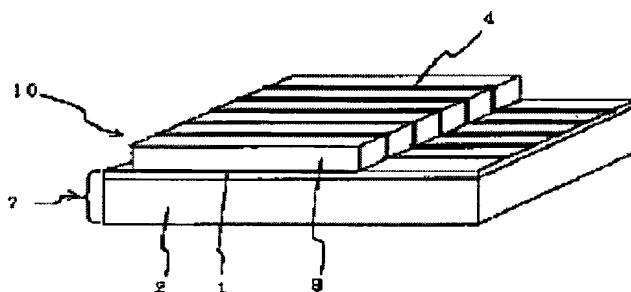
PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

Patent number: JP2000243465
Publication date: 2000-09-08
Inventor: NISHIMURA KAZUHIKO
Applicant: AISIN SEIKI
Classification:
- international: *H01L31/04; H01M14/00; H01L31/04; H01M14/00;*
(IPC1-7): H01M14/00; H01L31/04
- european:
Application number: JP19990043508 19990222
Priority number(s): JP19990043508 19990222

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000243465

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce collector resistance without decreasing the effective area of photoelectrochemical reaction and to enhance output power density by disposing a collector electrode at least ? one of the interior and surface of a photoelectric conversion active material deposited on a conductive substrate. **SOLUTION:** This photoelectric conversion element, an anatase film as a photoelectric conversion active material 3 is deposited on a transparent electrode film 1 of a conductive substrate 7. On the surface, a linear collector electrode 4 is disposed to form a photoelectrode 10. In a wet-type solar battery built in this photoelectrode 10, output current density shows substantially greater values. This is because the collector electrode 4 disposed on the photoelectric conversion active material 3 can efficiently collect conductive electrons of semiconductor particles. The collector electrode 4 is disposed on the surface of the photoelectric conversion active material 3. The surface is a backside to an incident light so that the collector electrode 4 does not shield the incident light and the reaction area where photoelectrochemical reaction is generated is not reduced.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性基板上に光電変換活物質層を設け、該光電変換活物質層の内部、表面の少なくとも一方に集電用電極を設けたことを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 前記集電用電極が、多孔質の膜状、線状、格子状、連続した導電性粒子の少なくとも一つであることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の産業の発達によりエネルギーおよび電力の使用量が急増している。そのため一酸化炭素など環境汚染物質の排出も増え、地球環境を守るため無視できない量になっている。太陽エネルギーを電気に変換する太陽電池は、直接には汚染物質を排出せずに電力を製造できるので、その普及が期待されている。しかし、従来のシリコンを使用した太陽電池は、製造コストが高い問題があり、大規模電力用としては期待されるような普及に至っていない。

【0003】このシリコンを使用した太陽電池に替わる製造コストが低い太陽電池として、半導体粒子に可視光を吸収する色素を担持した光電変換活物質層を有する湿式太陽電池が注目されている。色素に光が照射されると伝導電子とホールが生成し、伝導電子は色素を担持している半導体粒子に移動、ホールは接触している電解液中の酸化還元種から電子を受け取り消滅する。これらの光電気化学反応により、電子の流れが発生し、光エネルギーを電気エネルギーに変換できる。

【0004】これを大規模電力用として利用する場合、大面積にする必要があるが、大面積化すると集電用電極の抵抗が大きくなるため、電極単位面積当たりの出力電流密度が低下してしまう問題があった。大規模電力用として利用するためには、この問題の解決がきわめて重要である。また、センサ、電卓などの小規模電力用として利用する場合においても、集電用電極の抵抗を小さくすることは、光電変換効率が向上できるため重要である。

【0005】この課題を解決する従来技術として、特開平8-287969号公報には、入射光の透過率を低下させずに集電用電極の導電率を向上させるため、透明導電膜の入射光側に鋭角なエッジを持つ金属電極が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来技術は、鋭角なエッジにより入射光が反射され、反射損失はあるもののほとんどの入射光が光電変換活性層に届くが、前記エッジの陰になる光電変換活性層が存在するため、光電気化学反応に大きく影響がある反応実効面積の減少は避けられず、光電変換効率が低下するおそれがある。

本発明は上記課題を解決したもので、光電気化学反応の実効面積を減らすことなく集電抵抗を低減し、電極単位面積当たりの出力電流密度を向上させた光電変換素子を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項1において講じた技術的手段（以下、第1の技術的手段と称する。）は、導電性基板上に光電変換活物質層を設け、該光電変換活物質層の内部、表面の少なくとも一方に集電用電極を設けたことを特徴とする光電変換素子である。

【0008】上記第1の技術的手段による効果は、以下のようである。

【0009】すなわち、光電変換活物質層に設けられた集電用電極により、半導体粒子の伝導電子を効率的に集電することができるので、集電抵抗を低減することができる。また、前記集電用電極は、前記光電変換活物質層の内部または入射光に対する裏面に設けることができるため、入射光の損失がなく、かつ光電気化学反応が起きる反応面積を減少させることもないので、電極単位面積当たりの出力電流密度を向上させることができる。

【0010】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項2において講じた技術的手段（以下、第2の技術的手段と称する。）は、前記集電用電極が、多孔質の膜状、線状、格子状、連続した導電性粒子の少なくとも一つであることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子である。

【0011】上記第2の技術的手段による効果は、以下のようである。

【0012】すなわち、これらの集電用電極は、酸化還元種が光電変換活物質層に移動する抵抗を小さくできるので、光電気化学反応に伴う酸化還元種の物質移動への影響を小さくし、光電気化学反応速度を速められるので、電極単位面積当たりの出力電流密度を向上させることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の構成は、導電性基板上に光電変換活物質層を設け、該光電変換活物質層の内部、表面の少なくとも一方に集電用電極を設けた光電変換素子である。前記光電変換活物質層の表面とは、入射光に対する裏面である。

【0014】光電変換活物質層とは、光増感色素が担持された酸化物質半導体微粒子からなっている。また集電用電極とは、光増感色素が担持された酸化物質半導体微粒子から透明導電膜まで電子を伝える電極のことである。本発明では入射光の損失をなくすため、光電変換活物質層の内部または入射光に対する裏面に集電用電極を形成することを特徴とする。

【0015】本発明の集電用電極の材質は、金属または導電性セラミックスである。例えば、金属では、Ag、Al、Ni、Ti、Au、Pt等があり、導電性セラミックスでは、 SnO_2 、ITO、SiC、TiN、カーボン等がある。

【0016】また集電用電極の構造は、膜状、線状、格子状、連続に接触した導電性粒子またはこれらの組み合わせである。膜状とは、いわゆる薄膜状から箔まで含んでいる。これらの構造は、光電気化学反応に伴う酸化還元種の物質移動への影響を小さくできるが、さらに物質移動への影響を小さくするために酸化還元種のイオン半径より大きい連続したポアがあることが望ましく、その微構造は素子の要求される機能により決定される。

【0017】本発明の光電変換活物質層を構成する酸化物半導体微粒子とは、例えば酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ等がある。また光増感色素は、素子の使用目的に応じて、検知したい光波長により励起される光増感色素から選択され、ルテニウム錯体、オリゴフェニレン、オキサゾール、オキサジアゾール、スチルベン、キノロン、クロロフィル、クマリン、フルオレセインローズベンガル、ローダミンなどのキサンテン系、メロシアニン、スクアリリウム、シアニン、フタロシアニン、ビリリウム塩、ナイルブルーなどのオキサジン系、チオニン、メチレンブルーなどのチアジン系、ペリレン、スチリルアントラセンなどのスチルベン系、クロコニウムなどがある。

【0018】以下、本発明の実施例について詳細に説明する。実施例は、光電変換素子の一例である湿式太陽電池で説明しているが、本発明は太陽電池に限定するものではなく、広く紫外光～赤外光を受光するセンサなど、紫外光～赤外光の光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換素子として広く利用できる。また集電用電極の作製方法についても同様に実施例の作製方法に限定されるものではない。

【0019】(実施例1) 光電変換素子は、導電性基板上に光電変換活物質層を設けた光電極と、導電性基板上に触媒を担持した対極と、光電極と対極の間に注入された電解液で構成されている。

【0020】図1は、実施例1の湿式太陽電池の光電極を説明する概略斜視図である。図2は、実施例1の湿式太陽電池の概略断面図である。同じ部位には同じ符号を用いた。

【0021】導電性基板7として SnO_2 製の透明導電膜1付きのソーダガラス基板2を用いた。この導電性基板7のシート抵抗は $10\Omega/\square$ (シート抵抗)である。この導電性基板7の透明導電膜1の上に光電変換活物質層3としてアナターゼ膜が形成され、その表面に線状の集電用電極4が設けられ、光電極10が形成されている。この集電用電極4は、透明導電膜1の端と連結されている。

【0022】対極6は、導電性基板に塩化白金酸溶液をスピンコートし、 450°C の熱処理でおおよそ 20nm の白金を析出担持させたものである。光電極10と対極6の間には、電解液部5が設けられている。また光電極10と対極6は、外部回路9で連結されている。

【0023】平均粒径 30nm のアナターゼ型酸化チタン微粒子5g、テルピネオール 20g とエタノールで分散させた $10\text{wt}\%$ エチルセルロース分散液5gを乳鉢で混合後、三本ロールミルで均質分散し、アナターゼ膜形成用ペーストを作製した。このペーストを 100 メッシュのスクリーン版を用いて $5.5\text{cm}\square$ ($5.5\text{cm}\times 5.5\text{cm}$)に切断した前記導電性基板7上に塗布し、 550°C 、 10 分の焼成を行い、 $5\text{cm}\square$ で厚さ $20\mu\text{m}$ の光電変換活物質層3を形成した。

【0024】前記光電変換活物質層3の表面にピッチ 5mm で線幅 0.5mm の集電用電極4を形成した。この集電用電極4は、アルミニウムペーストを 200 メッシュのスクリーン版を用いて塗布し、 550°C で 10 分焼付けることにより作製した。作製した集電用電極4の比抵抗は $3.3\times 10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ 、厚さは $10\mu\text{m}$ であった。前記導電性基板7、光電変換活物質層3、集電用電極4により実施例1の光電極10が形成されている。

【0025】該光電極10をエタノールに光増感色素として 1×10^{-3} モル/Lのルテニウム錯体($\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$ 、 $\text{L}=4,4\text{-ジカルボキシル}-2,2'\text{-ビピリジン}$)を溶解した溶液に1日浸漬し、光電変換活物質層3の酸化チタン微粒子3a表面に光増感色素3bを吸着させて担持した。こうして得られた光電極10と対極6を組み合わせて電解液注入口を残しシールした。ヨウ素 0.6M 、ヨウ化リチウム 0.3M をアセトニトリル溶媒に溶解し電解液とする。前記電解液注入口から電解液を注入後、注入口を封止して湿式太陽電池を作製した。

【0026】光電変換特性の評価は、光源にフィルタ付きのキセノンランプを用い、光強度 $800\text{mW}/\text{m}^2$ の照射強度で導電性基板7側から照射したときの出力電流密度を測定して行った。この光源のスペクトルは、ほぼ太陽光のスペクトルと同じである。

【0027】(実施例2) 図3は、実施例2の湿式太陽電池の光電極を説明する概略斜視図である。本実施例2では、光電変換活物質層3Aが異なる以外、実施例1と同じである。同じ部位には同じ符号を付け、説明は省略する。

【0028】平均粒径 10nm のアナターゼ型酸化チタン微粒子5g、平均粒径 100nm の導電性 SnO_2 微粒子1g、テルピネオール 20g とエタノールで分散させた $10\text{wt}\%$ エチルセルロース分散液5gを乳鉢で混合後、三本ロールミルで均質分散し、光電変換活物質層用ペーストを作製した。このペーストを導電性基板7に 100 メッシュのスクリーン版を用いて塗布し、 500

℃、10分の焼成を行い、5cm□で厚さ20μmの光電変換活物質層3Aを形成した。この光電変換活物質層3A中のSnO₂微粒子が内部で連続的に接触し、その一部が導電性基板7と接触し、集電用電極4Aとして機能する。こうして光電極20が作製される。この光電極20、実施例1と同じ対極6、電解液を用いて、湿式太陽電池を作製し、実施例1と同じ方法で評価した。

【0029】(比較例1)図4は、比較例1の湿式太陽電池の光電極を説明する概略斜視図である。本比較例1では、光電変換活物質層が異なる以外、実施例1と同じである。

【0030】実施例1と同様に導電性基板7上に、5cm□で厚さ20μmのアナターゼ膜の光電変換活物質層3Bを形成した。こうして光電極30が作製される。この光電極30、実施例1と同じ対極6、電解液を用いて、湿式太陽電池を作製し、実施例1と同じ方法で評価した。

【0031】(比較例2)図4は、比較例1の湿式太陽電池の光電極を説明する概略斜視図である。本比較例1では、光電変換活物質層およびその基板が異なる以外、実施例1と同じである。

【0032】ソーダガラス基板2A上に、幅0.5mmで先端角度40度のV字溝を5mmピッチで形成した。このV字溝に銀ペーストを塗布し、550℃で10分の焼付けを行い、V字状集電用電極11を作製した。作製したV字状集電用電極11の比抵抗は4.5×10⁻⁶

Ω・cmであった。さらにその表面にスパッタリング装置でシート抵抗10Ω/□のSnO₂製の透明導電膜1Aを形成し、導電性基板7Aを作製した。

【0033】該透明導電膜1A上に、実施例1と同様に5cm□で厚さ20μmのアナターゼ膜の光電変換活物質層3Bを形成した。こうして光電極40が作製される。この光電極40、実施例1と同じ対極6、電解液を用いて、湿式太陽電池を作製し、実施例1と同じ方法で評価した。

【0034】(評価結果)本実施例、比較例の結果を表1に示す。比較例に比べて実施例の出力電流密度は格段に大きい。光電変換活物質層3、3Aに設けられた集電用電極4、4Aにより、半導体粒子の伝導電子を効率的に集電することができたためであると考えられる。

【0035】また実施例1においては、集電用電極4は、前記光電変換活物質層3の表面に設けられ、これは入射光に対する裏面であるので、この集電用電極4で入射光が遮られることがなく、かつ光電気化学反応が起きる反応面積を減少させることもない。実施例2においては、集電用電極4Aは、前記光電変換活物質層3Aの内部に設けられ、かつ図3では大きく描いてあるが実際は非常に微粒であるので入射光はほとんど遮られることがなく、かつ光電気化学反応が起きる反応面積を減少させることもない。このため光電変換特性に優れた光電変換素子が得られた。

【0036】(表1)

	出力電流密度 (mA/cm ²)
実施例1	16
実施例2	14
比較例1	3
比較例2	7

【0037】

【発明の効果】以上のように、本発明は、導電性基板上に光電変換活物質層を設け、該光電変換活物質層の内部、表面の少なくとも一方に集電用電極を設けたことを特徴とする光電変換素子であるので、光電気化学反応の実効面積を減らすことなく集電抵抗を低減し、電極単位面積当たりの出力電流密度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の湿式太陽電池の光電極を説明する概略斜視図

【図2】実施例1の湿式太陽電池の概略断面図

【図3】実施例2の湿式太陽電池の光電極を説明する概略斜視図

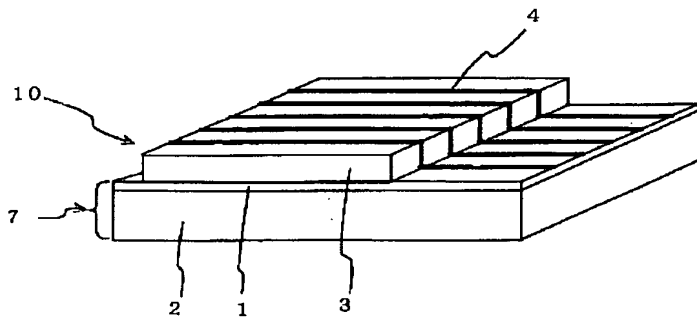
【図4】比較例1の湿式太陽電池の光電極を説明する概略斜視図

【図5】比較例2の湿式太陽電池の光電極を説明する概略斜視図

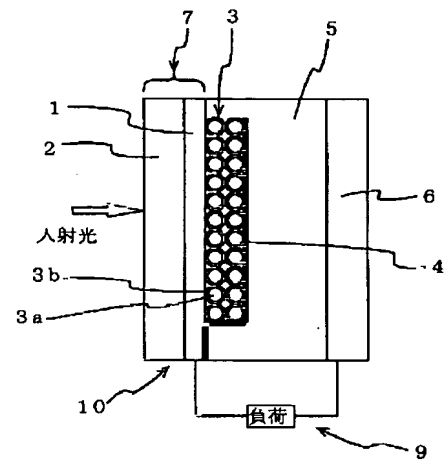
【符号の説明】

- 1、1A…透明導電膜
- 2、2A…ソーダガラス基板
- 3、3A、3B…光電変換活物質層
- 4、4A…集電用電極
- 5…電解液部
- 6…対極
- 7、7A…導電性基板
- 10、20、30、40…光電極

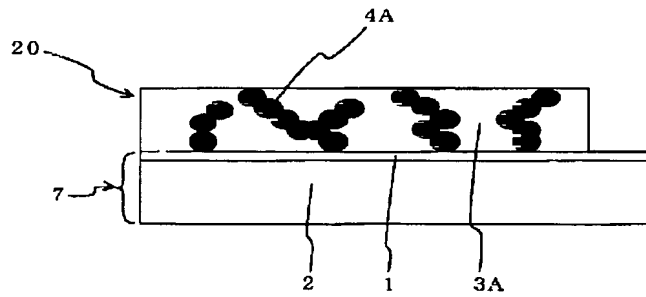
【図1】



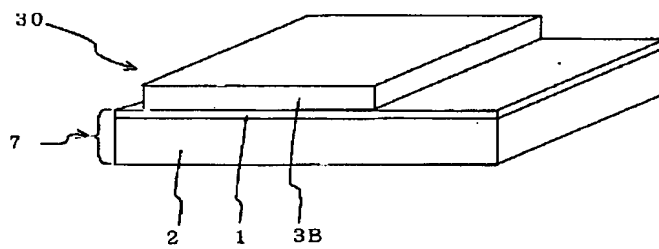
【図2】



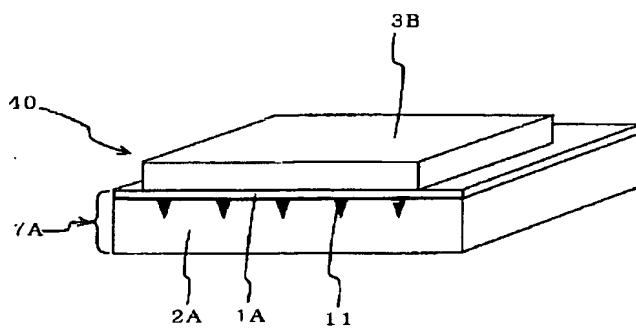
【図3】



【図4】



【図5】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.